

ELECTROLESS GOLD PLATING SOLUTION

Patent number: JP4371583
Publication date: 1992-12-24
Inventor: SUGIYAMA HATSUJI; KONASE TAKASHI
Applicant: NIPPON MINING CO
Classification:
- international: C23C18/42; C23C18/31; (IPC1-7): C23C18/42
- european:
Application number: JP19910173364 19910619
Priority number(s): JP19910173364 19910619

[Report a data error here](#)**Abstract of JP4371583**

PURPOSE: To increase the rate of deposition and to enable thick coating by adding thiosulfate to an electroless gold plating soln. and further adding one or more among water-soluble lead compd., water-soluble thallium compd., thiourea, sulfite and ammonium salt. CONSTITUTION: When thiosulfate is added to an electroless gold plating soln. consisting of water, gold cyanide, a complexing agent and a pH adjusting agent, the rate of deposition is high and thick coating in $\geq 0.5\text{ }\mu\text{m}$ is enabled. This reason is not clear but the thiosulfate may act as a reducing agent. One or more among water-soluble lead compd., water-soluble thallium compd., thiourea, sulfite and ammonium salt are further added. The ammonium salt is used to enhance the stability of the plating soln. and the other compds. are used to increase the rate of deposition and to attain thick coating.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-371583

(43)公開日 平成4年(1992)12月24日

(51)Int.Cl.⁵
C 23 C 18/42

識別記号
C 23 C 18/42

序内整理番号
8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21)出願番号

特開平3-173364

(22)出願日

平成3年(1991)6月19日

(71)出願人 000231109

日本鉱業株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 杉山 初次

茨城県北茨城市華川町白堀187番地4 日

本鉱業株式会社磯原工場内

(72)発明者 木名瀬 隆

茨城県北茨城市華川町白堀187番地4 日

本鉱業株式会社磯原工場内

(74)代理人 弁理士 並川 啓志

(54)【発明の名称】 無電解金めっき液

(57)【要約】

【目的】 液性が中性ないし弱酸性で析出速度が速くかつ0.5 μm以上の厚付けが可能な無電解金めっき液を提供する。

【構成】 水、シアン化金塩、錯化剤及びpH調整剤からなる無電解金めっき液にチオ硫酸塩、更に好ましくは水溶性鉛化合物、水溶性タリウム化合物、チオ尿素、亜硫酸塩及びアンモニウムから選ばれる1種又は2種以上を添加することを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、シアノ化金塩、錯化剤及びpH調整剤からなる無電解金めっき液にチオ硫酸塩を添加することを特徴とする無電解金めっき液。

【請求項2】 請求項1に記載の無電解金めっき液に、さらに水溶性鉛化合物、水溶性タリウム化合物、チオ尿素、亜硫酸塩及びアンモニウム塩から選ばれる1種又は2種以上を添加することを特徴とする無電解金めっき液。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は無電解金めっき液、特に液性が中性ないし弱酸性で析出速度が速くかつ0.5μm以上の厚付けが可能な無電解金めっき液に関する。

【0002】

【従来技術】 無電解金めっきは、その優れた機能特性のため電子工業におけるプリント基板の端子めっき及び半導体デバイスのボンディング等の分野で使用されている。又、最近エレクトロニクスの著しい発展に伴なって製品は小型化、高密度化の傾向を示し、回路設計も複雑化している電子部品の表面処理には無電解金めっきが不可欠であり、特に電気的に孤立した複雑な部分に対する無電解金めっきの適用は、作業性並びに経済性を飛躍的に向上させることができると期待されている。

【0003】 このような背景から、従来より数多くの無電解金めっき液が提案されている。その代表的なものとしては、(1)水、可溶性貴金属化合物、緩衝アンモニウム化合物及び錯化剤よりなるもの(特公昭35-1211)、(2)水、金塩、水溶性シアノ化物、クエン酸乃至ロッシャル塩、水溶性アミン乃至アンモニア、還元剤として水溶性アミンボラン乃至ボロハイドライドよりなりpH10以上のもの(特公昭49-43173)、が挙げられる。しかしながら、前者は置換型のものであるため、析出速度が遅くまた0.5μm以上の厚付けが出来ないという問題点がある。一方、後者は強力な還元剤を使用するため、析出速度は速く、5~10μmの厚付けが可能であるものの、液の安定性が悪いという問題点がある他、液性が強アルカリ性でかつ70℃以上の高温で使用するため、セラミック基板、樹脂基板等を用いたものに使用出来ないという問題点がある。

【0004】 従って、現在、無電解金めっき液として、以下の様な特性を持ったものが要求されている。

(1) 金めっき厚み: 0.5μm以上 (0.5~2.0μm)

(2) 析出速度: 約0.3μm/Hr以上

(3) 液性: 中性~弱酸性 (pH約5~7)

(4) タイプ: 置換型もしくは還元型

【0005】

【問題点を解決するための手段】 上記問題点を解決するため、本発明者等が鋭意検討した結果、水、シアノ化金

50

2

塩、錯化剤及びpH調整剤からなる無電解(置換型)金めっき液にチオ硫酸塩、更に好ましくは水溶性鉛化合物、水溶性タリウム化合物、チオ尿素、亜硫酸塩及びアンモニウム塩から選ばれる1種又は2種以上を添加することにより、現在要求されている特性を満足する無電解金めっき液が得られることが判った。従って、本発明の目的は、液性が中性ないし弱酸性で、析出速度が速くかつ0.5μm以上の厚付けが出来る無電解金めっき液を提供することにある。

【0006】

【発明の構成】 すなわち、本発明は、

(1) 水、シアノ化金塩、錯化剤及びpH調整剤からなる無電解金めっき液にチオ硫酸塩を添加することを特徴とする無電解金めっき液。

(2) 前記(1)に記載の無電解金めっき液に、さらに水溶性鉛化合物、水溶性タリウム化合物、チオ尿素、亜硫酸塩及びアンモニウム塩から選ばれる1種又は2種以上を添加することを特徴とする無電解金めっき液。

を提供する。

【0007】

【発明の具体的な説明】 次に本発明の理解を容易にするため具体的かつ詳細に説明する。本発明の無電解金めっき液を適用する被めっき物は、通常銅及びニッケル又はこれらの合金あるいはこれらを非金属生地上(例えばセラミックス、樹脂基板等)に形成させたもの等であるが、非金属生地上に直接無電解金めっきを行なう場合には、密着性向上のため公知の前処理を行い、その表面を粗化、必要によっては活性化を行うことが好ましい。

【0008】 シアノ化金塩としては、通常KAu(CN)₂が用いられるが、特にこれに限定されるものではない。シアノ化金塩は金濃度として通常0.5~2.0g/1、好ましくは1~5g/1である。0.5g/1未満では、析出速度が遅くなり、2.0g/1を超えると排出量が多くなり経済的ではない。

【0009】 錯化剤としては、金の置換析出により溶出する基材からの銅、ニッケル等と安定な錯塩を形成するものが好適であり、その代表的なものとしては、EDTA及びその塩が挙げられる。錯化剤の濃度は、使用する錯化剤により異なるが、EDTA·2NH₄の場合には、5g/1以上、好ましくは10g/1以上である。5g/1未満では、めっき時の液の安定性が悪くなる。

【0010】 pH調整剤としては、めっき液のpHを中性~弱酸性(pH約5~7)に維持出来るものが好適であり、その代表的なものとしてはクエン酸及びその塩が挙げられる。これ以外にリン酸系のpH緩衝液等も単独あるいは混合して使用することが出来る。pH調整剤の濃度は、使用するpH調整剤により異なるが、クエン酸·2NH₄の場合には5g/1以上、好ましくは10g/1以上である。5g/1未満では、pH緩衝作用が弱い。

【0011】本発明の第1の特徴は、上記の水、シアノ化金塩、錯化剤及びpH調整剤からなる無電解金めっき液にチオ硫酸塩を添加することにある。本発明の無電解金めっき液は、本質的には置換型と考えられるが、チオ硫酸塩を添加することにより、析出速度が速くかつ0.5 μm以上の厚付けが可能となる。この理由については、現在の所では明確な結論は得られていないが、チオ硫酸塩が還元剤として作用している可能性もある。

【0012】チオ硫酸塩としては、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム等が挙げられ、その添加量は、チオ硫酸アンモニウムの場合1g/l以上、好ましくは5g/l以上、特に好ましくは10g/l以上である。1g/l未満では析出速度が遅い。上限については、特に限定されないが通常100~200g/lである。

【0013】本発明の第2の特徴は、上記の水、シアノ化金塩、錯化剤、pH調整剤及びチオ硫酸塩からなる本発明の無電解金めっき液に、さらに水溶性鉛化合物、水溶性タリウム化合物、チオ尿素、亜硫酸塩及びアンモニウム塩から選ばれる1種又は2種以上を添加することにある。

【0014】これらの添加剤は、種々の目的により添加される。すなわち、水溶性鉛化合物、水溶性タリウム化合物、チオ尿素及び亜硫酸塩は、主として析出速度の向上及び厚付けのため、アンモニウム塩は主としてめっき液の安定性の向上のために用いられる。

【0015】水溶性鉛化合物、水溶性タリウム化合物としては、PbCl₂、Tl₂SO₄等が挙げられ、これらはめっき時に触媒として作用することが知られている。水溶性鉛化合物、水溶性タリウム化合物の添加量は、0.1~100mg/l、好ましくは0.5~20mg/lである。0.1mg/l未満では効果がなく、100mg/lを超えると析出速度が遅くなる。

【0016】チオ尿素は、錯化剤及び/又は還元剤として作用するものと考えられ、その添加量は0.1g/l以上、好ましくは0.5g/l以上である。上限については特に限定されないが、通常50~80g/lである。0.1g/l未満では、添加の効果は顕著ではない。

【0017】亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム等が例示され、亜硫酸アンモニウムの場合、その添加量は、1~50g/l好ましくは5~3

0g/lである。1g/l未満の場合及び50g/lを超えるとめっき反応に特別の効果がない。亜硫酸塩の作用については、現在の所では明確な結論は得られていないが、単独では効果がなく、チオ硫酸塩と共に使用した場合に特に効果があることから、チオ硫酸塩の安定化にも寄与している可能性がある。

【0018】アンモニウム塩としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられ、塩化アンモニウムの場合、その添加量は1~50g/l、好ましくは5~20g/lである。1g/l未満の場合、添加の効果が小さく、50g/lを超えるとめっき反応に特別の効果がない。アンモニウム塩は、めっき液の安定化とpH調整剤としての作用の2つの働きを持っているものと考えられる。

【0019】本発明の無電解金めっき液のpHは約5~7である。下限は、pH調整剤及び添加剤等の添加量により変化するが、シアノが分解しないpHとする必要がある。一方、pHが7を超えると析出速度が遅くなる。

【0020】本発明の無電解金めっき液を使用してめっきを行なうに当っては、めっき液の温度は50~90°C、好ましくは70~90°Cとするのが望ましい。50°C未満では析出速度が異常に遅くなり、温度を上昇させると析出速度は速くなるが、液が不安定となる。めっき液の攪拌は、物質移動を促進させ金の析出速度を向上させるために好ましい。又、めっき液の負荷は、最大3dm²/1とするのが好ましい。めっき液の負荷が3dm²/1を超えると析出速度が遅くなる。

【0021】以下、本発明の実施例について説明する。

【実施例1】KAu(CN)₂:3g/l、EDTA·2NH₄:2.5g/l及びクエン酸·2NH₄:2.0g/lを含み、pHを6に調整した基本浴に、本発明の各種添加剤を添加し、電気銅板(6cm×8.3cm)に無電解ニッケルめっき(無電解ニッケルめっき液:ニコム-N(日鉛メタルプレーティング製)を用いた)を2.5μm施したもの浸漬し、攪拌を行ないながら液温85°Cの同一条件下でめっきを行ない、その時の析出速度及び安定性等について検討を行った。なおこの時のめっき液の負荷は、1dm²/1とした。その結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

| | | 比較例 | | 本発明 | | | | | | |
|----------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| め つ き 液 組 成 | KAu(CN) ₄ (g/l) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | EDTA・2NH ₄ (g/l) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| | クエン酸・2NH ₄ (g/l) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (g/l) | - | - | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | (NH ₄) ₂ SO ₄ (g/l) | - | 2.0 | - | - | - | 2.0 | - | - | - |
| | (NH ₄) ₂ CS (g/l) | - | - | - | - | - | - | - | 1.0 | 0.3 |
| | NH ₄ Cl (g/l) | - | - | - | - | - | - | - | - | 1.0 |
| | Tl ₂ SO ₄ (mg/l) | | | | | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| pH | | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| めっき厚 (μm) | 30分後 | 0.11 | 0.11 | 0.34 | 0.52 | 0.59 | 0.44 | 0.44 | 0.72 | 0.27 |
| | 60分後 | 0.13 | 0.16 | 0.61 | 0.78 | 0.98 | 0.88 | 0.88 | 1.25 | 0.56 |
| めっき液安定性 *1 | | | | | | | | | | |
| *1: ◎: 優 ○: 良 | | | | | | | | | | |

【0023】表1から明らかなように、本発明1～3は比較例1の基本浴にチオ硫酸アンモニウムを添加したものであるが、析出速度が基本浴の約5～7倍となっている。又、本発明4は比較例1の組成にチオ硫酸アンモニウムを添加したものであるが、析出速度が比較例2の約5.5倍となっており、亜硫酸アンモニウム単独添加ではなく、チオ硫酸アンモニウムと複合添加した効果が明らかである。一方、本発明5では、本発明1と比較して硫酸タリウムの添加効果、本発明6では硫酸タリウムとチオ尿素を加えた効果が明確であり、特に本発明6では、1 μm以上の厚付けが可能であることが判る。更

20

に、本発明7は析出速度がやや遅くなっているものの、塩化アンモニウムの添加により、めっき液の安定性が特に優れている。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の無電解金めっき液は、液性が中性ないし弱酸性で析出速度が速くかつ0.5 μm以上の厚付けが可能であり、現在要求されているめっき液の特性を満足するものである。したがって、本発明は、その無電解金めっき皮膜の機能特性を生かし、電子工業等の分野での適用が期待される。